

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. Februar 2001 (22.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/13451 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: H01M 8/04,  
G01N 27/22

(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-80506 München  
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/02771

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. August 2000 (16.08.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CA, CN, JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 38 790.7 16. August 1999 (16.08.1999) DE

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRANK, Michael  
[DE/DE]; Erlanger Strasse 27c, D-91080 Uttenreuth (DE).

(54) Title: DETERMINATION OF THE FUEL CONCENTRATION IN THE ELECTROLYTE OF FUEL CELLS THAT ARE  
OPERATED WITH LIQUID FUEL

(54) Bezeichnung: BESTIMMUNG DER BRENNSTOFFKONZENTRATION IM ELEKTROLYT VON MIT FLÜSSIGEM  
BRENNSTOFF BETRIEBENEN BRENNSTOFFZELLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for determining the fuel concentration in the electrolyte of fuel cells that are  
operated with liquid fuel and especially the concentration of methanol in the electrolyte of direct methanol fuel cells. The capacity  
of a capacitor is measured using the fuel/electrolyte-mixture as a dielectric. The dielectric constant of the mixture is determined on  
the basis of said capacity and the fuel concentration is subsequently determined.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur Bestimmung der Brennstoffkonzentration im Elektrolyt von mit flüssigem Brenn-  
stoff betriebenen Brennstoffzellen, insbesondere zur Bestimmung der Konzentration von Methanol im Elektrolyt von Direkt-Metha-  
nol-Brennstoffzellen, wird mit dem Brennstoff/Elektrolyt-Gemisch als Dielektrikum die Kapazität eines Kondensators gemessen,  
daraus die Dielektrizitätskonstante des Gemisches ermittelt und dann die Brennstoffkonzentration bestimmt.

WO 01/13451 A1

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2003-507859

(P2003-507859A)

(43)公表日 平成15年2月25日(2003.2.25)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト\* (参考)

H 0 1 M 8/04

H 0 1 M 8/04

Z 2 G 0 6 0

G 0 1 N 27/22

G 0 1 N 27/22

B 5 H 0 2 7

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2001-517449(P2001-517449)  
(86)(22)出願日 平成12年8月16日(2000.8.16)  
(85)翻訳文提出日 平成14年2月12日(2002.2.12)  
(86)国際出願番号 PCT/DE 00/02771  
(87)国際公開番号 WO 01/013451  
(87)国際公開日 平成13年2月22日(2001.2.22)  
(31)優先権主張番号 199 38 790.7  
(32)優先日 平成11年8月16日(1999.8.16)  
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)  
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, CN, JP, US

(71)出願人 シーメンス アクチエンゲゼルシャフト  
Siemens Aktiengesellschaft  
ドイツ連邦共和国 D-80333 ミュンヘン  
ヴィッテルスバッハープラッツ 2  
(72)発明者 フランク、ミヒャエル  
ドイツ連邦共和国 デー-91080 ウッテンロイト  
エルランガー シュトラッセ 27ツェー  
(74)代理人 弁理士 山口 巖

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液体燃料で作動する燃料電池の電解質中の燃料濃度の測定方法及び装置

(57)【要約】

液体燃料で作動される燃料電池の電解質中の燃料濃度、特に直接型メタノール燃料電池の電解質中のメタノールの濃度を測定する際に、誘電体としての燃料/電解質の混合物でコンデンサの容量を測定し、この容量から燃料濃度を測定する。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 液体燃料で作動する燃料電池の電解質中の燃料濃度の測定方法において、誘電体としての燃料／電解質の混合物でコンデンサの容量を測定し、これからこの混合物の誘電率を検出し、次いで燃料濃度を測定することを特徴とする燃料電池の電解質中の燃料濃度の測定方法。

【請求項2】 20kHz以上の周波数で容量を測定することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 特に直接メタノール型燃料電池の電解質中のメタノールの濃度を測定するため、燃料／電解質の混合物としてメタノール／水の混合物を使用することを特徴とする請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 燃料／電解質の混合物により貫流可能なコンデンサ及びその容量の測定、誘電率の検出及び燃料濃度の測定手段を有することを特徴とする請求項1乃至3の1つに記載の方法を実施する装置。

【請求項5】 コンデンサが板型コンデンサであることを特徴とする請求項4記載の装置。

【請求項6】 板型コンデンサのコンデンサ板に例えばバリウムストロンチウムチタン酸から成る薄い絶縁層を備えることを特徴とする請求項5記載の装置。

【請求項7】 基準コンデンサに補助的に燃料の設定濃度範囲の誘電体を備えることを特徴とする請求項4又は5記載の装置。

【請求項8】 直接メタノール型燃料電池の燃料制御回路に組み入れることを特徴とする請求項4乃至7の1つに記載の装置。

【請求項9】 基準コンデンサが制御回路内の設定値の決定に用いられていることを特徴とする請求項7又は8記載の装置。

【請求項10】 制御回路内の時定数及びの制御定数が負荷依存性であることを特徴とする請求項8記載の装置。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

本発明は、液体燃料で作動する燃料電池の電解質中の燃料濃度を測定する方法に関する。本発明の場合燃料は好適にはメタノールであるが、それだけではなく、従って本発明は特に直接メタノール型燃料電池の電解質中のメタノール濃度を測定するのに適している。更に本発明はこの方法を実施する装置に関する。

**【0002】**

液体燃料で作動する燃料電池において、最適な運転パラメータを遵守するためには、燃料濃度を制御する必要がある。そのためには実際の濃度を測定しなければならない。

**【0003】**

欧州特許出願公開第0684469A2号明細書から、水又は酸中の低分子量アルコールの濃度を測定する装置が公知である。この測定装置はアルコールを電気化学的に酸化するための多孔性のアノード、酸素を電気化学的に還元するためのカソード、アノードとカソードとの間に配置されたイオン伝導膜及びアノードのイオン伝導膜に面していない側に配置されている拡散制限膜を有する。

**【0004】**

いわゆる直接メタノール型燃料電池(DMFC=Direct Methanol Fuel Cell)は、燃料のメタノールを直接電気化学的に酸化する、即ち改質の中間工程なしで反応させるものである(これに関しては例えばM. Waidehas, K. Ledjeff (編集)による「燃料電池: 開発、テクノロジー、用途」C. F. ミュラー出版社(Mueller Verlag GmbH)、ハイデルベルグ、1995年、第137~156頁参照)。DMFCにおいて最適な動作点に達するためには過剰の希釈燃料で運転する必要がある。過剰運転によりかなり多くなる廃棄量の発生を回避するため、この燃料を循環させ、濃縮燃料を配量することにより必要な濃度に調整することが不可欠である。この目的のため、実際の燃料濃度をその都度測定することが必要になる。

**【0005】**

本発明の課題は、液体燃料で作動する燃料電池の電解質中の燃料濃度を測定す

るために、簡単なオンライン測定法、しかも閉ループの制御回路を形成可能な方法を提供することにある。

#### 【0006】

この課題は、本発明の請求項1に記載されている措置により解決される。そのための装置は請求項4の対象である。特に直接メタノール型燃料電池で使用する。方法もしくは装置の実施態様は各従属請求項に記載されている。

#### 【0007】

本発明では、誘電体としての燃料／電解質の混合物でコンデンサの容量を測定し、これからこの混合物の誘電率を検出し、次いで燃料濃度を測定する。その際この燃料混合物が燃料と電解質の成分のみからできているという事実から出発する。この混合物の誘電率は燃料の濃度に関係する。混合物の誘電率はその成分の混合比により単調に変化するので、この混合物の誘電率を測定することによりメタノール濃度を測定することができる。

#### 【0008】

本発明方法を実施する装置により、コンデンサの容量Cは誘電体としての燃料混合物により測定される。その際 $C = \epsilon_r \cdot C_0$ であり、 $C_0$ は誘電体なしのコンデンサの容量である。従って本発明にとって重要なことは、燃料組成が既知で測定値が濃度により単調に変化することにより、燃料に固有な測定値を使用せずに濃度の測定が可能である点にある。

#### 【0009】

本発明による方法は、特に以下に記載する利点を有する。即ち

- ・濃度の測定を簡単かつ廉価に行うことができる。
- ・測定は長期的に安定しており、保守経費を必要としない。
- ・測定は容易に温度補償が可能であり、従って例えばモバイル用途に使用する場合に生じる広い温度範囲にわたって実施できる。

#### 【0010】

本発明のその他の詳細及び利点については、以下実施例についての記載から明らかとする。その際誘電体の役目をする液体の容量を測定するための測定セルから出発する。この測定セルは液体中で変化する成分の濃度を測定するセンサを形



成する。

#### 【0011】

容量の測定、即ち一次的測定量の測定は、測定セルに交流電圧を印加し、その結果生じるセル中の交流電流の分析により行われる。二分子膜の容量成分による測定誤差を回避するには、測定周波数を十分に高く選択すると有利である。測定周波数は20kHz以上が好ましい。

#### 【0012】

液体燃料は、特にメタノール、エタノール、プロパノール及びグリコールのようなアルコール又はヒドラジンであってもよい。電解質は水、硫酸のような酸、または苛性カリ溶液のような塩基であってもよい。燃料／電解質の混合物はメタノール／水の混合物であると有利である。

#### 【0013】

この燃料混合物は誘電体として作用するが、一定の導電率も示す。この導電率は水固有の導電率からも、また混合物中に存在するメタノール並びにメタノールの酸化により形成されるおそれのある二酸化炭素にも起因するものである。従って測定コンデンサの損失抵抗の影響を注意することが望ましい。そのため測定した交流電流の値及び位相を分析し、容量成分を評価することができる。

#### 【0014】

測定セルは燃料濃度を測定するセンサであり、このセルは燃料／電解質の混合物により貫流可能なコンデンサ、並びに容量を測定し、誘電率を検出し、また燃料濃度を測定するための手段を有する。その際燃料混合物をコンデンサに通し、その容量を測定する。形状が予め与えられていれば、容量は、誘電率及び従ってまた燃料濃度の直接の尺度となる。

#### 【0015】

このコンデンサは板型コンデンサであると有利である。この種のコンデンサは例えば2cm<sup>2</sup>の板面積と1mmの板間隔を有する。その際例えば2mol/lの濃度では容量は約170pFである。しかし平坦なスリットの形状の他に、楕形又は円筒形も対象となることがある。適切な措置を施すことにより、測定スリット中に気泡を付着させないようにすることが保証される。

## 【0016】

センサに使用されるケーシングもしくはコンデンサ電極用の材料は、この燃料混合物と適合するものでなければならず、全般的にそれぞれの用途に必要な温度範囲で十分に安定性を示さなければならない。特にメタノール／水の混合物に対しては、測定セルの絶縁部分に例えばポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン又はガラスを使用するとよい。これらのコンデンサ板は例えば特殊鋼により形成してもよい。

## 【0017】

燃料制御回路を形成するため、本発明によればセンサを燃料電池の手前に配置してもよい。更にセンサの手前には、燃料電池からの希釈された燃料混合物と、

「濃縮された燃料」、即ち純粋な燃料又は濃縮された燃料／電解質の混合物を導入する混合区間が設けられる。このセンサは、燃料電池の入口における燃料の実濃度の尺度を示す信号を出力する。この信号は設定値と比較され、次いで混合区間に多少濃縮された燃料を供給し、燃料電池の入口において燃料混合物が設定濃度になるようにする働きをする。

## 【0018】

別の構成では、センサは混合区間の手前に配置され、混合区間の手前の燃料の実濃度の信号を提供する。燃料混合物の質量流量又は容積流量に対する信号と合わせて、これから設定濃度を得るのに必要な燃料の分量を測定し、配量することができる。

## 【0019】

制御プロセスに関しては以下に記載することが重要である。即ちセンサにより燃料の濃度を測定し、制御により一定の濃度に調整する必要がある。しかしこの燃料混合物に配量すべき燃料の分量は、実濃度の他に燃料混合物の流れにも関係し、この流れは変動はするが負荷に関係する。従って制御回路内の時定数及び制御定数も負荷依存性である。

## 【0020】

制御には、実際値の検出の他に、設定値の付与も必要である。それには原則として種々の対処法が可能である。例えば測定セルを校正し、従って容量と濃度と

の関係についてこの実際値を絶対値と定め、制御計算機に数として規定された設定値と比較することができる。或いはまた設定値を基準溶液で満たした第2のセンサにより定めることができる。その際センサを絶対的に校正する必要はなく、むしろ2つのセンサが同じ特性曲線を示すことだけが保証されなければならない。実際値と設定値の比較は例えばブリッジ回路を介して実施可能である。

#### 【0021】

電圧源は、容量成分の他にセンサインピーダンスの抵抗成分も操作できなければならない。従ってコンデンサ板に、例えばバリウムストロンチウムチタン酸から成る高い誘電率の薄い絶縁膜を備えると有利である。それにより燃料混合物の導電率から生じる問題を回避できる。

#### 【0022】

直接メタノール型燃料電池を作動させるためのメタノール／水の混合物中に必要なメタノール濃度は、一般に10重量%以下の範囲である。即ち0.5～2.5のモル濃度の溶液が使用され、その際この濃度は特に2mol/lである。この範囲で誘電率の変化は約6%である。従って、約10%の精度で燃料濃度を測定できるようにするには、0.6%以上の容量を絶対値として求める必要がある。従って補助的に燃料の設定濃度範囲の誘電体を基準コンデンサに備えることが好ましい。



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.  
PCT/DE 00/02771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 H01M8/04 G01N27/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 H01M G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 21 14 919 A (SIEMENS AG; VARTA AG) 5 October 1972 (1972-10-05) page 2, paragraph 1 - paragraph 2	1,4,8
Y	—	1,3-5
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 264 (P-1057), 7 June 1990 (1990-06-07) - & JP 02 073145 A (NOK CORP), 13 March 1990 (1990-03-13) abstract	1,4,5
Y	US 5 068 617 A (REICH STEFAN J) 26 November 1991 (1991-11-26) column 1, line 8 - line 15 column 1, line 65 - column 2, line 10; claim 1	3,4
	— -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but after than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*B\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 January 2001

Date of mailing of the international search report

29/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
TEL (+31-70) 340-2040, Tx. 31 051 epo nl  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

D'hondt, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Intern. Appl. No.  
PCT/DE 00/02771

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 03, 30 March 2000 (2000-03-30) -& JP 11 352089 A (IMURA JAPAN KK; TOYOTA MOTOR CCRP), 24 December 1999 (1999-12-24) abstract -& DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2000-120407 XP002157494 abstract	1, 3-5, 8
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 04, 31 May 1995 (1995-05-31) -& JP 07 005144 A (UNISIA JECS CORP), 10 January 1995 (1995-01-10) abstract	4
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 596 (P-1825), 14 November 1994 (1994-11-14) -& JP 06 222032 A (UNISIA JECS CORP), 12 August 1994 (1994-08-12) abstract	4
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 220 (P-1358), 22 May 1992 (1992-05-22) -& JP 04 043946 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 13 February 1992 (1992-02-13) abstract	4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/DE 00/02771

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2114919	A	05-10-1972	NONE	
JP 02073145	A	13-03-1990	NONE	
US 5068617	A	26-11-1991	DE 3822344 A JP 2132362 A	04-01-1990 21-05-1990
JP 11352089	A	24-12-1999	NONE	
JP 07005144	A	10-01-1995	JP 2862761 B	03-03-1999
JP 06222032	A	12-08-1994	NONE	
JP 04043946	A	13-02-1992	NONE	

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2G060 AA06 AC04 AE17 AF10 AF11  
AG08 AG11 AG15 FA01 HA02  
HC06 HC08 HC18 HC21 HE03  
KA06  
5H027 AA08 KK31 KK51